

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-103839

(43)公開日 平成6年(1994)4月15日

(51)Int.Cl.⁵

H01B 13/00

C03C 17/42

H01B 5/14

識別記号

503 B

庁内整理番号

7244-5G

7003-4G

A

FI

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数10(全 7 頁)

(21)出願番号

特願平4-251515

(22)出願日

平成4年(1992)9月21日

(71)出願人

000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(71)出願人

000221959

東北化工株式会社

東京都品川区西五反田7丁目9番4号

(72)発明者

行延 雅也

愛媛県新居浜市王子町1の7

(72)発明者

筑井 泰夫

栃木県那須郡南那須町田野倉17

(74)代理人

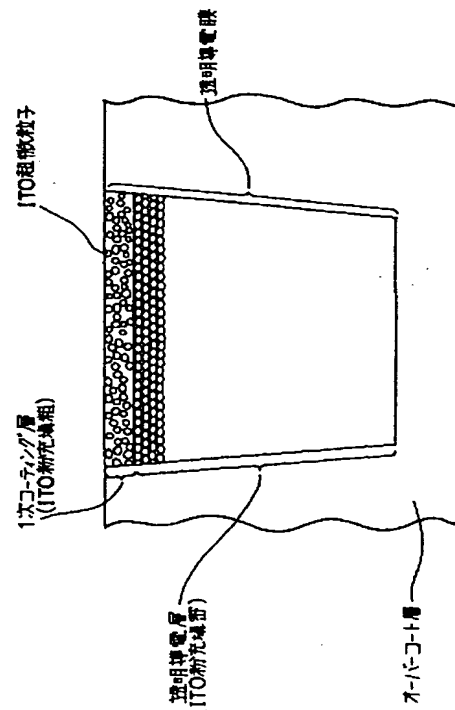
弁理士 篠原 泰司

(54)【発明の名称】 透明導電性基板の製造方法

(57)【要約】

【目的】 表面抵抗が低く、かつ光学特性の優れた透明導電性基板の製造方法を提供すること。

【構成】 基材上に導電性酸化物超微粉を含む一次コーティング層を形成し、この層に透明導電インキを印刷・塗布し、圧延及び焼成等の処理を施し透明導電膜を形成した後、接着剤等で基板部材にはり合わせ、基材をはく離することにより製造される。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材に導電性酸化物超微粉を含む膜厚

0.5 μ m以下の一次コーティング層を形成した後、該一次コーティング層上に透明導電インキを印刷又は塗布して乾燥し、次にスチールロールによる圧延処理を行い、その後、焼成することにより透明導電膜を形成した後、該透明導電膜上にオーバーコート液を塗布することによりオーバーコート層を形成せしめ、次に上記オーバーコート液又は接着剤により上記オーバーコート層を可視光線が透過する基板部材に対面させた状態で上記基材と該基板部材とをはり合わせた後、上記オーバーコート層及び／又は接着剤を硬化せしめ、硬化後、上記基材をはく離することにより、上記基板部材上に上記オーバーコート層と透明導電膜を転写するようにした透明導電性基板の製造方法。

【請求項2】 一次コーティング層が透明導電インキを塗布するか、又は塗布後に不活性ガス雰囲気中で熱処理して形成される請求項1に記載の透明導電性基板の製造方法。

【請求項3】 基材がガラス、セラミック、ポリイミド等の耐熱性プラスチック、金属板である請求項1に記載の透明導電性基板の製造方法。

【請求項4】 基板部材がポリエステル等の透明プラスチック、ガラスである請求項1に記載の透明導電性基板の製造方法。

【請求項5】 透明導電インキが酸化物系超微粉を溶剤又は樹脂を溶解した溶剤に分散せしめてなる請求項1に記載の透明導電性基板の製造方法。

【請求項6】 酸化物系超微粉がインジウムスズ酸化物又はスズアンチモン酸化物の超微粉である請求項5に記載の透明導電性基板の製造方法。

【請求項7】 オーバーコート液及び接着剤が紫外線硬化性樹脂又は熱硬化性樹脂である請求項1に記載の透明導電性基板の製造方法。

【請求項8】 焼成が、まず大気中300℃～450℃、次に不活性ガス雰囲気中にて300℃～450℃で行われるようにした請求項1に記載の透明導電性基板の製造方法。

【請求項9】 焼成が、まず不活性ガス雰囲気中で450℃以上、次に大気中で300℃～450℃、最後に不活性ガス雰囲気中で300℃～450℃で行われるようにした請求項1に記載の透明導電性基板の製造方法。

【請求項10】 スチールロールによる圧延処理は、線圧力50kgf/cm以上で行われるようにした請求項1に記載の透明導電性基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、タッチパネル、液晶装置又はエレクトロルミネッセンス表示素子等における透明電極等として用いられる透明導電性基板の製造方法に関

するものである。

【0002】

【従来の技術】 一般に透明導電膜は、インジウムスズ酸化物(ITO)やスズアンチモン酸化物(ATO)等の酸化物をスパッタ法やCVD法によりガラス又はプラスチックフィルム上に成膜して得られるが、これらの方法は高価な装置を必要とし、生産性が低いため安価に得ることは困難であり、また、大面積の膜を得るのに適していない。

10 【0003】 そこで、従来これらの問題を解決するために、導電性の超微粉を含む透明導電インキを基材に印刷し、硬化させて透明導電回路を形成する方法が用いられて来た。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、この透明導電インキは、導電性超微粉をフィラーとし、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂又は紫外線硬化性樹脂等の樹脂をバインダーとし、その他に溶剤及び少量の分散剤等の添加剤を含んでいる。そして、この透明導電インキをガラスやプラスチックフィルム上に印刷した後、硬化(乾燥硬化、熱硬化、紫外線硬化)させると、フィラーとしての導電性超微粉がバインダーとしての樹脂により相互に接触した状態で固定されて、導電性塗膜となる。したがって、バインダーとして用いられる樹脂の量が多過ぎると、フィラー粒子間に樹脂が介在して粒子同志の接触を妨害するため、塗膜の表面抵抗が増大する。一方、樹脂の量が少ないと、フィラー粒子の接触は良好で塗膜の表面抵抗は低下するが、粒子間に空隙が生じ、この空隙が光の散乱因子となって、塗膜の光学特性である光の透過率が低下し、塗膜のヘーズ値(くもりの度合)が増加すると同時に、膜強度や密着力が低下する。したがって、バインダーとして用いる樹脂量には最適値が存在するが、例えば、抵抗を重視すれば塗膜のヘーズ値が増大して光学的には不十分な膜となり、従来の印刷法では、塗膜の表面抵抗と光学特性の双方を共に満足させることは不可能であった。

【0005】 また、ITO超微粒子を含むインキをガラス等の基板に塗布した後、500℃以上の高温で焼成することにより透明導電膜を形成する方法も知られている。しかしこの方法では、高温でITO超微粒子同志が緩やかに焼結するために、常温で行う上記印刷法に比べて膜の表面抵抗は著しく低下するが、基板部材としてポリエステル等のプラスチックフィルムを用いることはできず、また、ITO超微粒子間に空隙が残るため、透明導電膜の光学特性については印刷法と同様に問題があった。

【0006】 本発明は、従来の技術の有するこのような問題点を鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、表面抵抗が低く、かつ、光学特性の優れた透明導電性基板の製造方法を提供しようとするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、この透明導電性基板は、基材上に導電性酸化物超微粉を含む膜厚0.5 μ m以下の一次コーティング層を形成した後、この一次コーティング層上に透明導電インキを印刷又は塗布して乾燥した後、スチールロールによる圧延処理を行い、その後、焼成することにより透明導電膜を形成した後、この透明導電膜上にオーバーコート液を塗布することによりオーバーコート層を形成せしめ、次に上記オーバーコート液又は接着剤により上記オーバーコート層を可視光線が透過する基板部材に対面させた状態で上記基材と基板部材とをはり合わせた後、上記オーバーコート層及び／又は接着剤を硬化せしめ、硬化後、上記基材をはく離することにより上記基板部材上に上記オーバーコート層と透明導電膜を転写させて、製造される。

【0008】本発明によれば、一次コーティング層は、透明導電インキを基材に塗布するか、又は塗布後に不活性ガス雰囲気中で熱処理して形成される。基材としては、ガラス、セラミック、ポリイミド等の耐熱性プラスチック、金属等が用いられ、基板部材としては、ポリエステル又はポリエーテルサルホン等のプラスチックフィルム、ガラス等が用いられる。透明導電インキとしては、インジウムスズ酸化物又はスズ-アンチモン酸化物等の酸化物系の超微粉を、溶剤又は樹脂を溶解した溶剤に分散させた物が用いられる。スチールロールによる圧延処理は、線圧力を50kgf/cm以上で行われ、オーバーコート液又は接着剤としては、紫外線硬化性樹脂又は熱硬化性樹脂が用いられる。焼成はまず大気中300℃以上で、次に不活性ガス中300℃以上で行われる。また、大気中400℃以上の場合、ポリイミドフィルムの耐熱性が劣るので、焼成はまず不活性ガス雰囲気中で、インキのバインダーとして用いる樹脂を焼成した後、空気中、次いで不活性ガス雰囲気中で行われる。

【0009】

【作用】基材の面の平滑度は、本発明によって得られる透明導電膜の表面の平滑度となる。したがって、基材には平滑な面を有するガラス、セラミック、ポリイミド等の耐熱性プラスチック、金属等を用いるのが好ましい。従来の印刷法では、印刷は2 μ m～5 μ mの膜厚をもって行われるため、印刷部分と基材との間には2 μ m～5 μ mの凹凸が生じるが、本発明方法では、平滑な基材を用いることで凹凸を0.2 μ m以下に抑えることができる。基材の形状は、平面でも曲面でもよく、例えばフィルム状、板状、ロール状等が用いられる。

【0010】基材上及び一次コーティング層上への透明導電インキの印刷には、スクリーン印刷法、グラビア印刷法等が用いられ、基材上への透明導電インキの塗布には、ワイヤーバーコーティング法、ドクターブレードコーティング法、ロールコーティング法等が用いられる。

【0011】一次コーティング層を形成する透明導電インキは、フィラーとしての粒径0.1 μ m以下のITO、ATO等の導電性酸化物超微粉と、バインダーとしてのアクリル樹脂等の熱可塑性樹脂と、溶剤及び分散剤等の添加剤とから成る。透明導電インキは、一次コーティング層を形成する透明導電インキと同様の構成でもよいし、バインダーとしての樹脂を用いない導電性超微粉と溶剤及び分散剤等からなるインキであってもよい。

【0012】一次コーティング層を基材上に形成する理由は、一次コーティング層を形成することなく、本発明の製造工程に従って透明導電膜を作成しようとする、最後の転写工程で、転写がうまく行われなからである。その原因は、スチールロールによる圧延処理により基材と透明導電膜が強く圧着され、更に、焼成されるため、基材と透明導電膜との界面の密着力が強くなるからと推測される。そこで一次コーティング層を設ければ、基材と透明導電膜との界面の密着力を弱めることができる。

【0013】一次コーティング層を形成する透明導電インキでは、インキ中の樹脂が少ないと、スチールロールによる圧延処理工程で、一次コーティング層上に印刷又は塗布される透明導電膜と同様に一次コーティング層は、圧延されて密化し、基材と一次コーティング層が強く密着する。したがって、インキ中の樹脂の割合を多き目にすることで、基材と一次コーティング層との界面での酸化物粒子の密度を、低下させることが必要である。一次コーティング層中の樹脂は、最終的には酸化除去されるので、多少多くても抵抗に影響を与えない。一方、一次コーティング層は、酸化物粒子が粗に詰まっているので、光学的にはよくない。そのため、一次コーティング層の膜厚は、0.5 μ m以下が好ましい。

【0014】また、一次コーティング層上へ透明導電膜を印刷又は塗布するため、一次コーティング層の樹脂は、透明導電膜用の透明導電インキの溶剤に対し、溶解しないものを用いるか、又は不活性ガス雰囲気下の熱処理で樹脂を炭素化して、耐溶剤性を持たせる必要がある。上述のように、一次コーティング層を形成する透明導電インキは、樹脂を多き目に入れるが、それに対し透明導電膜用の透明導電インキでは、表面抵抗を小さくするためにフィラーを多量に入れる。このため、印刷又は塗布により形成された透明導電膜は、ポーラスになる傾向があり、導電膜中の空隙が光の散乱因子となって、透明導電膜の光学特性を劣化させる。

【0015】例えば、フィラーとしてITO超微粉を用いる場合は、ITO超微粉をアクリル等の樹脂を溶解した溶剤に分散させて、一次コーティング層を形成する透明導電インキとしたものを、基材上に印刷又は塗布してから乾燥させ、膜厚が0.5 μ m以下の一次コーティング層とする。アクリル系の樹脂を用いた場合であれば、耐溶剤性が低いため、この一次コーティング層を窒素雰

固気中400℃で焼成し、樹脂を炭化して耐溶剤性を持たせた後、その上に透明導電膜用の透明導電インキを印刷又は塗布し乾燥する。

【0016】次に、スチールロールによる圧延処理を行い、粒子の密化を進めて抵抗及び光学特性を改善する。透明導電膜は、バインダー樹脂が少ない又は含まないので、圧延処理により密化しやすい。一次コーティング層は、バインダー樹脂又は炭化した樹脂が多く、ほとんど密化しない。スチールロールによる圧延処理の線圧力は、50kgf/cm以上、できれば100kgf/cm以上がよい。圧延処理の線圧力は、高い方が膜特性は向上するが、500kgf/cm以上になると、フィルム等がゆがむことがあるので好ましくない。

【0017】スチールロールによる圧延処理後、大気中で300℃以上に加熱して、一次コーティング層中及び透明導電膜中の樹脂及び少量残留している溶剤を、酸化燃焼させる。更に、これを不活性ガス雰囲気中300℃以上で加熱し、ITO微粒子間の焼結を進めると同時にITOに酸素欠損を導入して、膜の低抵抗化を行う。透明導電膜の膜特性は、スチールロールによる圧延処理の線圧力、ITO膜の厚さにより決まるが、例えば、線圧力100kgf/cm、400℃の焼成では約2μm膜厚で約50Ω/□程度の抵抗値の膜が得られる。このようにして、例えば、ガラスやポリイミドフィルム上に低抵抗のITO透明導電膜を形成することができるが、スチールロールによる圧延処理だけでは、形成されたITO膜には依然として粒子間に空隙が存在して光を散乱させるため、膜の光学特性にも問題があり、このままでは透明導電膜として用いることはできない。

【0018】そこで、基材上に一次コーティング層及び透明導電膜を形成し、スチールロールによる圧延処理及び焼成をした後、その上から樹脂と溶剤から成るオーバーコート液でオーバーコートすると、膜中の空隙はオーバーコート液中の樹脂で埋められて光の散乱が防止され、膜の光学特性が著しく改善される。例えば、このオーバーコートにより光の透過率が、78%～81%程度から80%～83%程度まで増加し、ヘーズ値はスチールロールによる圧延処理、焼成後の5%～10%のものが5%～2%程度まで低下する。オーバーコート液には熱硬化性樹脂又は紫外線硬化樹脂を用いるが、膜によく浸透して膜中の空隙を埋めるように、樹脂に溶剤を混ぜてオーバーコート液の粘度を低下させることが好ましい。

【0019】このように、オーバーコートにより透明導電膜の光学特性は著しく改善されるが、逆にその表面抵抗は犠牲になるため、次に述べる転写法によりその問題を解決した。すなわち、基材上に印刷又は塗布されオーバーコートされた透明導電膜を、オーバーコート液及び／又は接着剤ではり合わせた後、オーバーコート層、接着剤層を硬化させる。接着剤には熱硬化性樹脂又は紫外

線硬化性樹脂を用い、基板部材は可視光線を透過するポリエステル(PET)、ポリエーテルサルフォン(PES)等のプラスチックやガラス等を用いる。

【0020】基材と基板部材とのはり合わせは、基材のオーバーコート層上又は基板部材上に接着剤又はオーバーコート液を塗布した後、スチールロール又はゴムロール等で1～3kgf/cm程度の線圧力を掛けながら行う。基材と基板部材をはり合わせた後の接着剤層及びオーバーコート層の硬化は、熱硬化性樹脂を用いた場合は加熱により行うが、紫外線硬化樹脂を用いた場合には、基材又は基板部材側から紫外線照射を行うため、基材又は基板部材のいずれか一方は、紫外線を透過する材質のものでなければならない。以上は、オーバーコート層と接着剤を一緒に硬化させる場合であるが、これらを別々に硬化させることもできるのは、いうまでもない。即ち、オーバーコート層を硬化させた後、接着剤を用いてはり合わせ、その接着剤を硬化させる方法である。

【0021】このようにして、基材と基板部材をはり合わせ硬化させた後、基材をはく離すると透明導電膜は基板部材上へ転写される。このとき、基材が中間にあるオーバーコート層に基板部材よりも強力に密着していると、基材はく離の際にオーバーコート層の一部又は全部が、基材上に残り転写が完全に行われないので、基板部材がプラスチックの場合には、コロナ放電処理、プライマー処理、短波長紫外線照射処理等を行い、基板部材とオーバーコート層との密着力向上処理を行うことが望ましい。基板部材としてガラスを用いる場合も、同様にシリコンカップリング処理等の密着力向上処理を行うことが好ましい。基板部材とオーバーコート層との密着力向上処理を行う代りに、基板部材とオーバーコート層が強力に接着するような接着剤を用いることもできる。例えば、基板部材としてガラスを用い、接着剤に紫外線硬化性樹脂を用いる場合、接着剤にシリコン系のモノマーを少量添加することにより、ガラスとの密着力を向上させることができる。

【0022】基板部材に転写された透明導電膜は、オーバーコートによりその光学特性が著しく改善され、また、転写により導電性超微粒子の導電面が表面に現れるため、膜の表面抵抗も転写前と変わらない。こうして、光学特性と抵抗特性の双方を満足する透明導電性基板が得られる。

【0023】

【実施例】

実施例1

フィラーとして粒径0.03μmのITO超微粉、バインダーとしてアクリル樹脂を用いた一次コーティング用インキ1(表1参照)を線径0.075mmのワイヤーバーで、基材としてのポリイミドフィルム(東レーデュボン(株)製カプトン300KB、厚さ75μm)上に塗布後、遠赤外線加熱により乾燥し、厚さ約0.3μm

の膜を形成した。この膜を、窒素雰囲気下、400℃で10分間熱処理し、アクリル樹脂を炭化させ、一次コーティング層を形成した。この一次コーティング層上に、粒径0.03μmのITO超微粉を有機溶剤に分散させた透明導電インキであるITO分散液（東北化工（株）製DX-101）を、線径0.075mmのワイヤーバーで塗布し、乾燥した。

【0024】透明導電インキを塗布、乾燥した透明導電膜を、ハードクロムメッキした直径150mmのスチールロールを2本用い、線圧力100kgf/cmで圧延処理した。次に、これを大気中にて400℃で30分間加熱した後、窒素ガス雰囲気中にて400℃で25分間焼成し、透明導電膜を形成した。次に、この透明導電膜上を紫外線硬化性樹脂が含まれるオーバーコート液1（表1参照）で線径0.3mmのワイヤーバーによりオーバーコートし、室温で5分間、50℃で10分間それぞれ乾燥した。こうして透明導電膜とオーバーコート層の形成された基材を、基板部材としてのPETフィルム（帝人（株）製テトロンHP-7、プライマー処理品）とはり合わせた。

【0025】はり合わせは、スチールロールを用い、線圧力2kgf/cmで行った。はり合わせ後、メタルハライドランプを用い照度150mw/cm²、硬化時間15秒で紫外線硬化させ、基板部材としてのプライマー処理されたPETフィルムを接着させた後、基材をはく離して基板部材上にITO透明導電膜を転写して、透明導電性基板を製造した。紫外線照射装置としては、アイグラフィック（株）製のメタルハライドランプMO1-L212、照射器（ロールミラー型）UE011-201C、電源装置UB01.51-3A/BM-E2及び熱線カットフィルターを用いた。

【0026】転写によって得られた透明導電基板の光線透過率、ヘーズ値及び表面抵抗をそれぞれ測定した。その結果は表2に示されている。また、この透明導電基板の表面あらさを測定したところ、表面の凹凸は0.2μm以下であった。なお、これらの測定を行うに際して、透明導電基板及び透明導電膜の光線透過率とヘーズ値は、基材あるいは基板部材であるPETフィルムと一緒にスガ試験機械（株）製の直読ヘーズコンピュータHGM-ZDPにより、また、表面抵抗は、三菱油化（株）製のローレスタMCP-T400により、それぞれ測定した。透明導電性基板及び透明導電膜の表面粗さは、東京精密（株）製の表面粗さ測定機サーフコム900Aを用いて測定した。なお、本実施例と比較例として用いた

従来の透明導電性基板の構成を図1(a)、(b)に示した。

【0027】実施例2

スチールロールによる圧延処理のときの線圧力は200kgf/cmで、この線圧力以外はすべて実施例1と同じである。

実施例3

スチールロールによる圧延処理のときの線圧力は300kgf/cmで、この線圧力以外はすべて実施例1と同じである。

【0028】実施例4

透明導電膜の焼成条件は窒素ガス雰囲気中にて500℃で15分間、次に大気中にて400℃で30分間、続いて窒素ガス雰囲気中にて400℃で25分間であり、この透明導電膜の焼成条件以外はすべて実施例1と同じである。

実施例5

スチールロールによる圧延処理のときの線圧力は200kgf/cmで、この線圧力以外はすべて実施例4と同じである。

実施例6

スチールロールによる圧延処理のときの線圧力は300kgf/cmで、この線圧力以外はすべて実施例4と同じである。

【0029】実施例7

ファイラーとして粒径0.03μmのITO超微粉を、バインダーとしてシアノエチルセルロースを用いた一次コーティング用インキ2（表1参照）を、線径0.075mmのワイヤーバーで、基材としてのポリイミドフィルム上に塗布、乾燥して、膜厚約0.3μmの一次コーティング層を形成した。これ以降の処理、工程等は、すべて実施例1と同じである。

実施例8

基板部材として、シリコンプライマー（日本ユニカ（株）製シリコンプライマーAP-133）を塗布・乾燥処理したガラス板（旭硝子（株）製ソーダライムAS、厚さ1mm）を用いた以外は、すべて実施例1と同じである。

比較例

基材に一次コーティング層を形成しない点以外は、すべて実施例1と同じである。

【0030】表1（一次コーティング用インキ及びオーバーコート液の組成）

【表1】

種 類	組 成	重量%
一次コーティング用 インキ1	ITO超微粉 (住友金属鉱山 (株) 製 UFP-YX) アクリル樹脂 イソホロン	4. 4 1. 1 94. 5
オーバーコート液1	紫外線硬化性樹脂 (広栄化学工業 (株) コーエイハ ードM-101改11) メチルエチルケトン	60. 0 40. 0
一次コーティング用 インキ2	ITO超微粉 (住友金属鉱山 (株) 製 UFP-YX) シアノエチルセルロース シクロヘキサノン	4. 4 1. 1 94. 5

【0031】表2 (転写法で得られる透明導電性基板の膜特性)

【表2】

	焼 成 処 理 条 件	スチールロールによる圧延 処理の線圧力 (kgf/cm)	透明導電性基板の膜特性			備 考
			表面抵抗 (Ω/\square)	全光線透過 率 (%)	ヘーズ値 (%)	
実施例1	400℃×30分、Air 400℃×25分、N ₂	100	88	85.7	4.0	
実施例2	同 上	200	52	84.6	4.6	
実施例3	同 上	300	40	84.2	3.8	
実施例4	500℃×15分、N ₂ 400℃×30分、Air 400℃×25分、N ₂	100	38	86.5	4.7	
実施例5	同 上	200	36	86.3	4.0	
実施例6	同 上	300	34	85.4	4.4	
実施例7	400℃×30分、Air 400℃×25分、N ₂	100	69	85.2	4.1	
実施例8	同 上	100	65	86.6	3.5	
比較例	400℃×30分、Air 400℃×25分、N ₂	100	測定不可	測定不可	測定不可	部分的 に転写 されな い。

【0032】

【発明の効果】上述のごとく本発明によれば、印刷法により形成される従来の透明導電膜の表面抵抗を損なうことなく、光学特性の著しく向上した透明導電性基板を製造することができる。また、透明導電膜の平滑度も著しく向上するため、液晶装置等のごとく表面の平滑性を要求される用途にも適した透明導電性基板を得ることがで

きる。

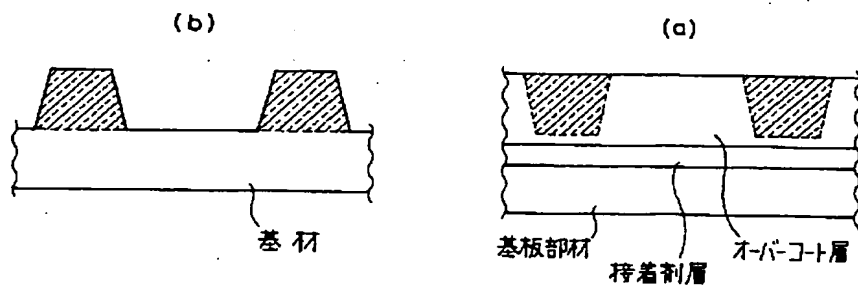
【図面の簡単な説明】

【図1】(a)本発明による透明導電性基板の一実施例の構成図である。

(b)従来の透明導電性基板の構成図である。

【図2】本発明による透明導電性基板の透明導電膜の詳細図である。

【図1】



【図2】

